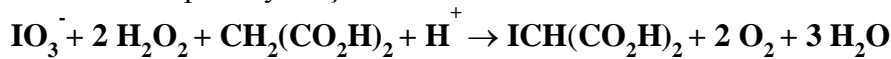


## 5.111 Ders Özeti #30

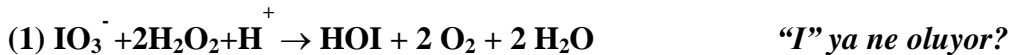
Geçiş Metalleri

Konu: Kristal Alan Terisi ve Spektrokimyasal Seriler  
Bölüm 16

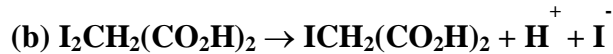
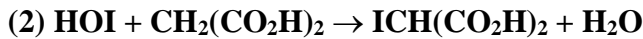
Bir molekülün rengi yükseltgenmiş haline veya bağlanmış haline bağlı olabilir. Örnek: salınan saat. Genel tepkimeyi düşünelim:



Tüm tepkime iki kısma ayrılabilir (**1** ve **2**), ikincisi tekrar iki kısma bölünebilir (**a** ve **b**):



( Not: Birinci tepkimedeki ürün HOI, ikinci tepkimede reaktiftir.)



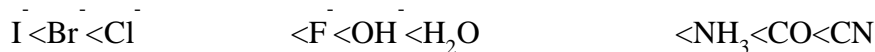
Tepkime ilerlerken, renk berraktan ambere oradan koyu maviye dönüşür. Burada,  $\text{I}^-$  berraktır. Amber rengi  $\text{I}_2$  oluşumundan gelir. Koyu mavi renk çözeltide mevcut olan nişastaya bağlanmış  $\text{I}^-$  ve  $\text{I}_2$  den kaynaklanır. Görüldüğü gibi, iyotun rengi onun yükseltgenmiş haline veya bağlanmış haline bağlıdır ( nişastaya bağlanmış veya bağlanmamış oluşuna göre).

**Geçiş metali koordinasyon kompleksleri** çok güzel renklere sahip olabilir. Koordinasyon kompleksinde oluşan renkler geçiş metalinin ve ligantın doğasına bağlıdır. Kristal alan teorisi çeşitli koordinasyon komplekslerinin gözlenen renklerini açıklamak için kullanılabilir.

**Spektrokimyasal Seriler** - genel ligantların d-orbital enerji seviyelerini bağlı yarma gücü

**Kuvvetli alan ligantları** - d-orbitalleri arasında büyük enerji farkı oluşturur.

**Zayıf alan ligantları** - d-orbitalleri arasında küçük enerji farkı oluşturur.



zayıf alan ligantları

kuvvetli alan ligantları

küçük  $\Delta_o$

büyük  $\Delta_o$

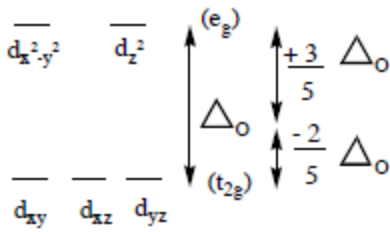
Yüksek spin

Düşük spin

### Spektrokimyasal Seriler (Örnek: Sekizyüzlü Kompleksler)

$\text{Fe}^{3+}$  ün iki farklı bileşimini düşünelim: yüksek spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ve düşük spin  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

d sayımı = ?

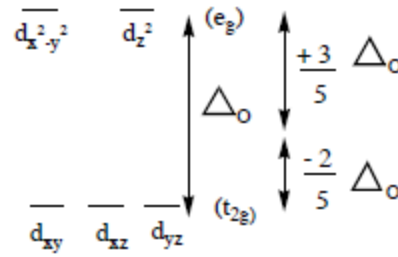


yüksek spin

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  içinde  $\text{Fe}^{3+}$

$d^n$  elektron dizilişi =

KAKE =



düşük spin

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  içinde  $\text{Fe}^{3+}$

$d^n$  elektron dizilişi =

KAKE =

### Sekizyüzlü Koordinasyon Komplekslerinde Işığın Soğurulması

Bir maddede, bir elektronu daha üst enerji seviyesine uyarlamak için gereken enerji, gelen ışığın enerjisi ile aynı ise, gelen ışığın fotonu soğurulur.

$$E_{\text{ışık}} = h\nu = \Delta_o$$

$E$  = soğurulan ışık enerjisi

$h$  = Planck sabiti

$\nu$  = frekans

$\Delta_o$  = sekizyüzlü kristal alan yarıлма enerjisi (KAYE)

Yüksek frekanslı ışık soğurulursa, soğurulan ışığın dalgaboyu \_\_\_\_\_.

$$c = \lambda\nu$$

$c$  = ışık hızı

$\lambda$  = dalgaboyu

$\nu$  = frekans

Örneğimize geri dönelim: yüksek spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ve düşük spin  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Yüksek spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ün kristal alan yarıлма enerjisi 171 kJ/mol dür.

Düşük spin  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ün kristal alan yarıлма enerjisi 392 kJ/mol dür.

Her iki kompleks tarafından soğurulan ışığın dalgaboyunu hesaplayınız.

**Yüksek spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$**

$\lambda = c/v$  ve  $v = \Delta_o/h$ , böylece

$$\lambda = hc/\Delta_o = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.997 \times 10^8 \text{ m/s})}{(171 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/kJ})(1 \text{ mol}/6.022 \times 10^{23})} = 7.00 \times 10^{-7} \text{ m or } 700. \text{ nm}$$

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  kırmızı ışığı soğurur.

**Düşük spin  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$**

$$\lambda = hc/\Delta_o = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.997 \times 10^8 \text{ m/s})}{(392 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/kJ})(1 \text{ mol}/6.022 \times 10^{23})} = 3.05 \times 10^{-7} \text{ m or } 305. \text{ nm}$$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  mor ışığı soğurur.

**Örnek:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ve  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  'nin renklerinin farklı oluşunu açıklayınız.**

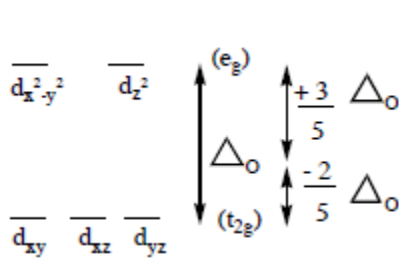
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ve  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  da Cr' un yükseltgenme sayısı?

d sayımı?

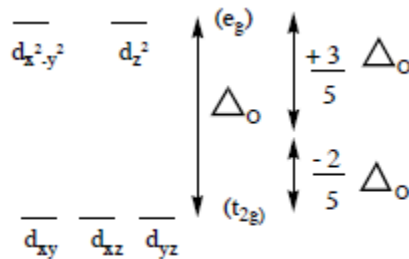
CN?

Ligant türü?

Sekizyüzlü Kristal Alan Yarıлма Diyagramı:



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  içinde  $\text{Cr}^{3+}$

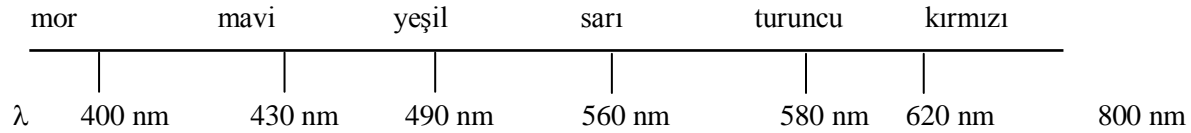


$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  içinde  $\text{Cr}^{3+}$

H<sub>2</sub>O zayıf /ortalama bir alan ligantıdır.  
( $\Delta_o$  daha küçüktür.)

NH<sub>3</sub> is a kuvvetli bir alan ligantıdır.  
( $\Delta_o$  daha büyüktür.)

$\Delta_o =$ Daha küçük $\Delta_o$	$E =$ Daha düşük E	$\nu =$ Soğurulan frekans	$\Delta_o =$ Daha büyük $\Delta_o$	$E =$ Daha yüksek E	$h\nu =$ Soğurulan frekans
$c/\nu =$ daha düşük frekans soğurulur	$\lambda =$ Soğurulan dalga boyu		$c/\nu =$ daha yüksek frekans soğurulur	$\lambda =$ Soğurulan dalgaboyu	



Geçen ışığın rengi, soğurulan ışığın renginin tamamlayıcısıdır. Mor sarının tamamlayıcısıdır; mavi turuncunun tamamlayıcısıdır; yeşil kırmızının tamamlayıcısıdır.

Geçen ışığın dalgaboyu \_\_\_\_\_ dir.  
[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> mordur (400-430 nm)

Geçen ışığın dalgaboyu \_\_\_\_\_ dir.  
[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> sarıdır (560-580 nm)

Kristal alan yarıлма enerjisinin tahmin etme (kJ/mol cinsinden)

Örnek [CrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> soğurulan ışığın en şiddetli dalgaboyu 740 nm dir.

Tahmin edilen renk:

Soğurulan ışığın frekansı  $c/\lambda = (2.997 \times 10^8 \text{ m/s}) / (740 \times 10^{-9} \text{ m}) = 4.05 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Kristal alan yarıлма enerjisi,  $\Delta_o$   $h\nu = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) (4.05 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 2.68 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$(2.68 \times 10^{-19} \text{ J}) \times (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 160 \text{ kJ/mol}$$

Hangi koordinasyon kompleksleri renksizdir?

Bütün d-orbitalleri \_\_\_\_\_. Görünür bölgede d-d geçişi gözlenmez.

Örnek. Zn<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup>

## Sekizyüzlü Koordinasyon Komplekslerinde Renk: Özet

<u>Ligantlar</u>	$I^- < Br^- < Cl^-$ Zayıf alan ligantları	$F^- < OH^- < H_2O$	$< NH_3 < CO < CN$ Kuvvetli alan ligantları
	Küçük $\Delta_o$ Yüksek spin		Büyük $\Delta_o$ Düşük spin

### Kompleksler

<u>Soğurulan</u>	Düşük enerjili fotonlar Düşük frekans Uzun dalgaboyu (Spektrumun sarı/turuncu/kırmızı ucu)	Yüksek enerjili fotonlar Yüksek frekans Kısa dalgaboyu (Spektrumun mor/mavi/yeşil ucu)
------------------	--	--

### Kompleksler

<u>Geçen</u>	Soğurulan ışığın tamamlayıcısı (Spektrumun mor/mavi/yeşil ucu)	Soğurulan ışığın tamamlayıcısı (Spektrumun sarı/turuncu/kırmızı ucu)
--------------	--	--

Mor sarının tamamlayıcısıdır; turuncu mavinin tamamlayıcısıdır; kırmızı yeşilin tamamlayıcısıdır.

Kobalt içeren koordinasyon kompleksleri çok çeşitli renklere sahiptir.

Hangi vitamin kobalt içerir?